

非离子型有机硅表面活性剂的结构和制备方法

杜 杨 刘祖亮 吕春绪

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘 要 有机硅表面活性剂是一类重要的新型表面活性剂, 由于其优异的表面活性、良好的润湿和铺展性、以及热稳定好、生理安全等特点, 已在聚氨酯泡沫产品、纺织、油漆和涂料、化妆品以及农药等诸多领域获得了广泛的应用。本文对应用最广泛的非离子型有机硅表面活性剂的结构特点及常用的制备方法进行了综述, 特别是对合成过程中存在的副反应进行了讨论。

关键词 有机硅表面活性剂 有机硅/聚醚共聚物 非离子表面活性剂

Molecular Structures and Preparation of Non-ionic Silicone Surfactants

Du Yang, Liu Zuliang, Lu Chunxu

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract Silicone surfactants are an important class of novel surfactants. Due to their unique properties, such as high surface active, super wetting and spreading abilities, good heat-resistance and physiological safety, they are used in a wide range of applications, including polyurethane foam and textile manufacture, paints and coatings, cosmetic and as agrichemical adjuvants. In this paper, the molecular structures and common synthetic methods of non-ionic siloxane polyether copolymers are reviewed. The side-reactions during the manufacturing processes are discussed in detail.

Key words Silicone surfactants, Silicone-polyether copolymers, Non-ionic surfactants

有机硅表面活性剂(silicone surfactants)是一类新型表面活性剂。在水和非水体系中它们同样具有优异的表面活性, 可使表面张力降为 20mN/m 左右, 在低能表面也具有良好的润湿和铺展性, 同时还具有热稳定好、生理安全等特点^[1-4]; 在聚氨酯泡沫产品、纺织、油漆和涂料、化妆品以及农药等诸多领域已获得了广泛的应用。与普通的碳氢表面活性剂一样, 有机硅表面活性剂分子结构中亲水基团可以是非离子型的聚氧乙烯(PEO)、聚氧乙烯/氧丙烯(P(EO/PO))或糖类化合物, 也可以是离子型的, 包括阴离子、阳离子或两性离子^[5-8]; 其疏水基团为有机硅链段, 包括骨架为全甲基取代的 Si—O—Si 的硅氧烷或聚硅氧烷(siloxane 或 polysiloxane)、Si—C—Si 的聚碳硅烷(polysilmethylene 或 polycarbosilane)^[9-11]及 Si—Si 的聚硅烷(polysilane)^[12-14]; 其中, 以(聚)硅氧烷/聚醚共聚物的研究较为深入、应用也最为广泛, 本文对这类共聚物的分子结构和制备方法进行简要介绍。

杜 杨 男, 34 岁, 博士, 主要从事有机硅聚合物及表面活性剂的合成及性能研究。

E-mail: duyang@mail.njust.edu.cn

2002-02-03 收稿, 2002-05-03 修回

1 有机硅/聚醚共聚物的分子结构

有机硅表面活性剂优异的表面活性源于其分子结构中疏水基团的结构, 以三硅氧烷表面活性剂为例, 其与普通碳氢表面活性剂的结构差异可用图 1 说明。从图中可以看出, 决定有机硅表面活性剂活性的是甲基($-\text{CH}_3$), 柔软的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架仅仅起着支撑作用, 使得这些甲基呈“伞型”排布在气—液界面上, 布满甲基的表面的表面能约 20mN/m ^[1,15,16], 这正是采用硅氧烷表面活性剂所能达到的最低表面张力数值; 而碳氢表面活性剂的疏水基团为长链烃基或烃基芳基, 主要由亚甲基($-\text{CH}_2-$)构成, 且疏松地排布在气—液界面上, 因而采用碳氢表面活性剂一般能达到的表面张力为 30mN/m 或者以上^[16]。

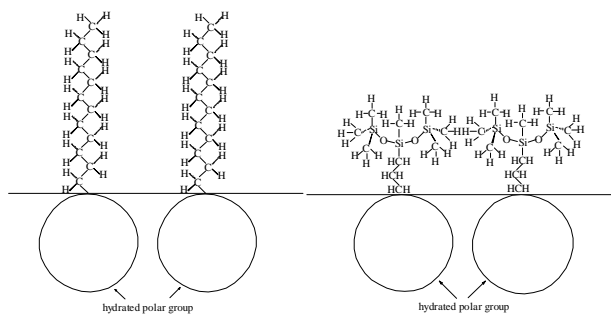


图 1 有机硅表面活性剂和碳氢表面活性剂表面活性特征^[16]

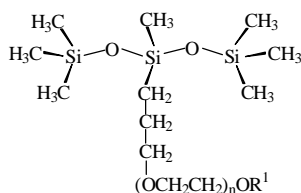
Fig.1 Comparison of the surface active character of hydrocarbon and silicone surfactants in water

讨论硅氧烷表面活性剂的分子结构时, 通常采用的是 MDTQ 标记法^[17], 其具体的涵义如表 1。有机硅/聚醚的共聚物中, 硅氧烷与聚醚的化学结合方式可分为 $\text{Si}-\text{C}$ 型和 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 型。 $\text{Si}-\text{C}$ 结合型的分子结构主要有以下三种: 三硅氧烷型 $\text{M}-\text{D}'(\text{R})-\text{M}(1)$, 梳型 $\text{M}-\text{D}_x-\text{D}'_y(\text{R})-\text{M}(2)$, ABA 嵌段型 $\text{M}'(\text{R})-\text{D}_x-\text{M}'(\text{R})(3)$; 此外, 还有分枝型和环型结构(4 和 5)。在这些分子结构中, 有机硅链段和聚醚链段的间隔基团一般为 3 个碳原子, 这是由于此类化合物合成时, 通常均由带 $\text{Si}-\text{H}$ 键的(聚)硅氧烷与以烯丙基为端基的聚醚进行硅氢加成反应而制得。

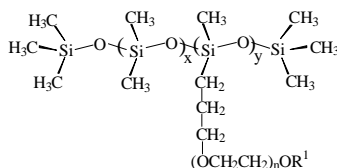
表 1 硅氧烷结构单元 MDTQ 标记法的涵义

Tab.1 MDTQ Notation for Siloxane Building Block Units^[17]

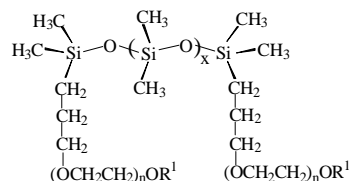
Symbols	Block Units	Notation
M	$\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}-$	A methyl end-cap unit
D	$-\text{Me}_2\text{SiO}-$	The basic dimethyl unit
T	$-\text{MeSiO}_{3/2}-$	A three-way branch unit
Q	$-\text{SiO}_2-$	A four-way branch unit
M'	$\text{Me}_2(\text{R})\text{SiO}_{1/2}-$	A substituted trifunctional end-cap unit
D'	$-\text{Me}(\text{R})\text{SiO}-$	A substituted difunctional unit
T'	$-(\text{R})\text{SiO}_{3/2}-$	A substituted three-way branch unit
R	H or some nonmethyl organic groups	



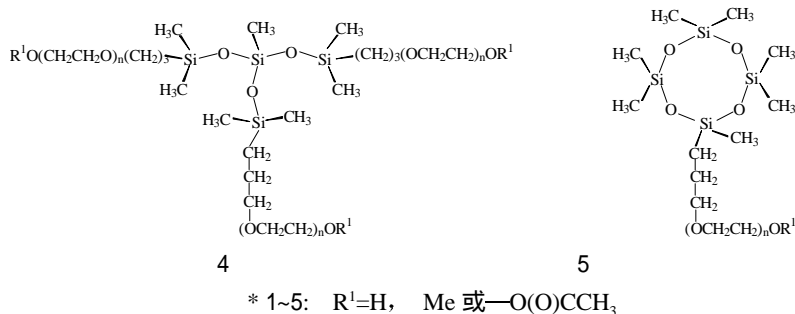
1



2



3



Si—O—C 型也可制得上述的结构，只是这类化合物易于水解，一般不在水溶液中使用。

根据不同的应用场合，有机硅/聚醚共聚物的分子量以及组成差异很大。

在非水体系中有有机硅/聚醚共聚物的表面活性主要由硅氧烷链的长度决定，链越长，硅氧烷链段在体系中的溶解度下降，越易在表面聚集，表面张力越小。研究发现在非水体系中，M—D_x—D_y¹(R)—M 型共聚物中 D/D¹ 链节比须至少为 10，即带有聚醚链的 Si 原子之间间隔的 Si 原子数至少为 10，才能使体系的表面张力降至 20~21 mN/m^[18,19]。

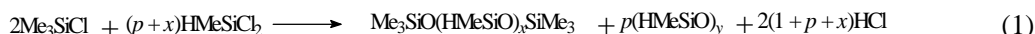
在水溶液中^[6,15,20,21]，三硅氧烷型的非极性(硅氧烷/聚醚共聚物)和两性离子(非极性聚醚链段被两性离子基团取代)表面活性剂，可使表面张力降至 21 mN/m；三硅氧烷型的离子型表面活性剂和 M—D_x—D_y¹(R)—M 型共聚物的水溶液的表面张力一般在 30 mN/m 左右。临界胶束浓度(CMC)和表面张力均随聚醚链的长度增大而增大；聚醚中用 EO/PO 混合结构替代 EO，以及用长链烷基取代 Si 原子上的甲基，均使得表面张力增大。

2 有机硅/聚醚共聚物的合成

2.1 Si—C 型共聚物的合成

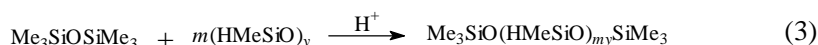
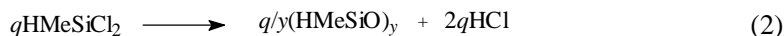
Si—C 型有机硅/聚醚共聚物合成通常分三步：(1)先合成预期结构和分子量的、含 H—Si 键的硅氧烷预聚物，(2)合成含不饱和和端基的聚醚化合物；(3)然后将二者进行硅氢化反应而制得。

2.1.1 含 H—Si 键硅氧烷预聚物的合成 (1)甲基氢硅氧烷均聚物的合成工业上由 HMeSiCl₂ 在 Me₃SiCl 存在下水解而得(Eq.1)：



Me₃SiCl 的作用是提供封端基团，用以控制聚合物的分子量。反应在水中进行，生成的盐酸用水洗除去。该反应主产物为线形预聚物，数均聚合度 x 的值在 10~100 范围内，同时生成少量的重复单元数 y 为 4~6 的环状化合物^[22]，这些环状化合物可用减压蒸馏的方法除去，也可留在反应产物中，这要根据最终产物的用途而定。

制备甲基氢硅氧烷均聚物的另一方法是先将 HMeSiCl₂ 单独水解形成环状硅氧烷单体(2)，再以 Me₃SiOSiMe₃ 为封端剂，在酸催化下，进行开环聚合而得^[23](Eq.3)。

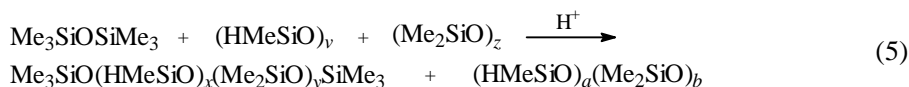
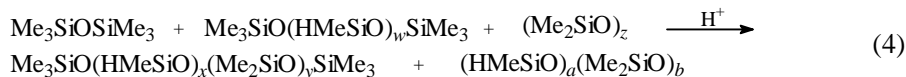


上述生成的甲基氢硅氧烷均聚物可直接用于合成有机硅/聚醚共聚物，但更多的情况是与环

状二甲基硅氧烷单体一起制备甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷的共聚物。

(2) 甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物的合成

合成可以在封端剂存在下, 由上述生成的甲基氢硅氧烷均聚物与环状二甲基硅氧烷单体进行反应(式 4), 也可纯粹由两种不同结构的环型单体开环聚合而得(式 5)。为表述方便, 生成的产物书写为嵌段型的共聚物, 但事实上它们是两种结构单元随机分布的无规共聚物。



反应典型的催化剂是质子酸如硫酸、三氟乙酸、三氟甲烷磺酸等, 非均相的酸活化粘土及离子交换树脂也可作为催化剂^[24]。产物是线形预聚物和环状硅氧烷的混合物, 二者的比例在 85:15(高 Me_2SiO 单元含量时)~90:10(高 HMeSiO 单元含量时)范围内。线形和环状产物中结构单元 Me_2SiO 和 HmeSiO 的数目具有大致相同的比率^[25]。可根据实际情况选择是否将环状产物脱除。环状产物可由减压蒸馏除去, 但体系必须先用 Na_2CO_3 或氨气中和、过滤除去生成的盐; 否则会导致生成的聚合物不断分解, 最终完全解聚为起始的环状单体。

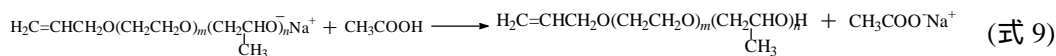
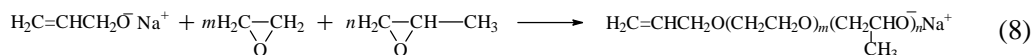
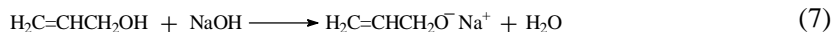
(3) HMe_2SiO 为端基的聚二甲基硅氧烷的合成

这种预聚物是制备 ABA 型的硅氧烷/聚醚共聚物的中间体。合成方法是先将 HMe_2SiCl 水解生成 $\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$, 再以它为封端剂, 合成聚二甲基硅氧烷(Eq.6)。

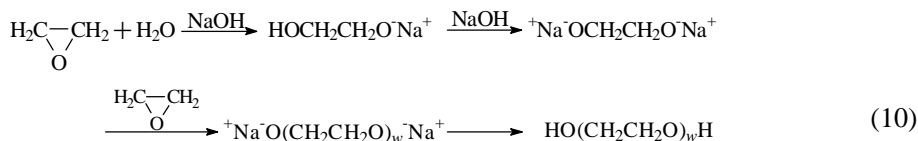


2.1.2 端烯丙基聚醚的合成^[26] 聚醚的合成通常由环醚, 如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等在碱催化下聚合而成, 不饱和端基由不饱和醇(最常用的是烯丙醇)作为起始反应物引入。环醚的种类及配比将影响最终有机硅/聚醚共聚物的性能。采用环氧乙烷可赋予目标产物良好的水溶性或水分散性; 环氧丙烷可增加共聚物与有机物的相容性; 而环氧丁烷的衍生物则在有机介质中具有很好的分散性。

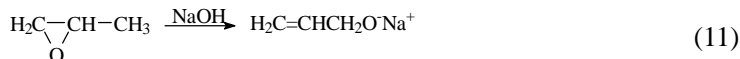
聚醚的合成反应历程为三步反应: 首先烯丙醇与碱金属的氢氧化物形成烯丙醇氧负离子; 由它引发环醚开环聚合反应; 当达到所要求的聚合度时, 加酸中和, 终止聚合。



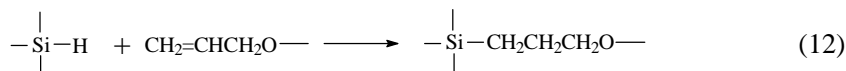
聚合反应过程中生成的水(式 7)以及原材料中带入的微量的水分会导致副反应(式 10), 形成二元醇的碱金属盐, 它可在两个方向上引发环醚开环聚合, 最终生成聚醚二元醇。产物中聚醚二元醇的含量与反应条件和环氧乙烷/环氧丙烷的比例有关, 约为 6%~12%, 分子量大体上是主产物端烯丙基聚醚的 2 倍, 且难于从产物中分离出去。



此外，当反应物中有环氧丙烷时，由于在碱存在下，环氧丙烷结构会发生重排形成烯丙醇，相当于额外生成新的活性种，从而引起产物的分子量降低：

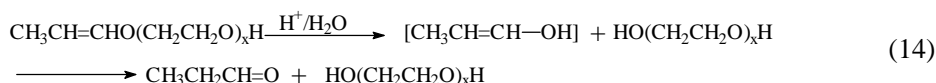
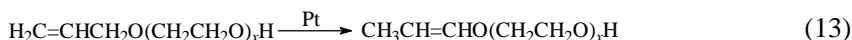


2.1.3 硅氢加成反应^[27~29] 含 H—Si 键的硅氧烷预聚物对聚醚中不饱和键的加成反应如下式所示:

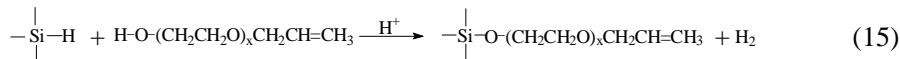


硅氢加成反应是有机硅化学中最重要的反应之一，最有效的催化剂是 Pt 的化合物，如氯铂酸(Speier 催化剂)， $[(\text{ViMe}_2\text{Si})_2\text{O}]\text{PtCl}_2$ (Karstedt 催化剂)；此外 Rh、Ru、Pd 以及 Ni 等过渡金属的化合物也可作为催化剂。该反应为一强放热反应，反应一般在甲苯、异丙醇等有机溶剂中进行，这样一方面可以增进反应物之间的相容性，同时又可使反应生成热顺利释放。

不饱和聚醚的硅氢加成反应过程中, 存在着一些副反应, 使得反应产物变得复杂。首先带不饱和端基的聚醚会发生分子内重排(式 13), 导致反应延迟, 严重时终止硅氢加成反应。高温会加速异构化反应, 反应应控制在 80°C 以下进行。重排生成的乙烯基醚结构在酸存在下易于水解, 生成丙醛和聚醚二元醇(式 14)。为了使硅氢加成反应进行完全, 反应物配比中端烯丙基聚醚要过量 10 mol%~40 mol%; 反应结束后, 这些过量的聚醚难于除去而保留在最终产物中。



另一副反应是硅氧烷预聚物中的 $\text{H}-\text{Si}$ 键与聚醚分子末端羟基的活泼 H 发生硅烷化反应(式 15)。避免此副反应的方法是先将聚醚的端羟基进行保护, 如采用六甲基硅氮烷($\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$)将羟基硅烷化, 待硅氢加成反应结束后, 再将 Me_3SiO 端基水解或醇解; 亦可采用威廉森法将羟基醚化。



硅氢加成反应的完全程度与硅氧烷预聚物的结构和组成有很大的关系。缘于电子效应和体积效应，位于聚硅氧烷分子链末端的 $\text{H}-\text{Si}$ 键(式 6)的反应活性比位于分子量中的大一个数量级，其反应较为完全；而甲基氢硅氧烷均聚物或高 HMeSiO 单元含量的聚硅氧烷，即使在聚醚过量很多时，反应程度也不高。残余的 $\text{H}-\text{Si}$ 官能团与体系或空气中微量的水分反应，生成硅醇($\text{Si}-\text{OH}$)和氢气，硅醇进一步缩合生成硅氧烷($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)；从而导致产物的粘度增加，严重时形成凝胶。生成的氢气也会破坏包装容器，甚至引发火灾。为避免产生这些问题，须根据产品的最终用途设计合理的硅氧烷预聚物的分子结构并严格控制原材料的配比和反应条件等。

2.2 Si—O—C 型共聚物的合成

Si—O—C 型有机硅/聚醚共聚物的合成方法有许多,但总体上是基于聚醚分子的端羟基与硅氧烷分子链上的活性官能团 X—Si 之间的缩合反应;X 可以是 H、Cl、NH₂、NHR、OR 或 COOR(R 为烷基)等。

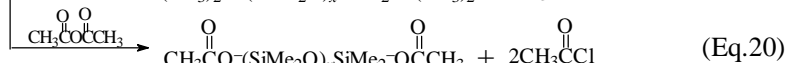
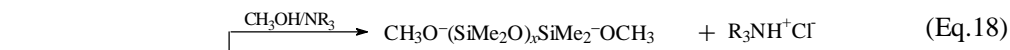
一般先合成含 Cl—Si 官能团的硅氧烷预聚物。例如,由二氯二甲基硅烷在控制水加入量的条件下进行水解,合成以 Cl—Si 封端的线形二甲基硅氧烷预聚物(式 16);根据需要,在反应原料中加入其它的单体,如 MeSiCl₃、Me₃SiCl 及 HMe₂SiCl 或 HMeSiCl₂,可在聚硅氧烷的分子结构中分别引入支链、Me₃SiO 端基及 H—Si 官能团。



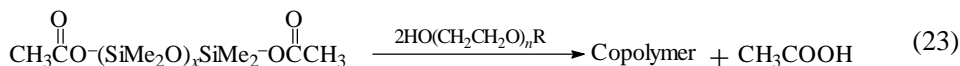
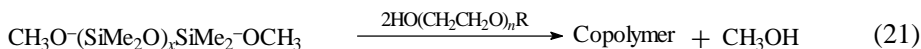
反应生成的含 Cl—Si 官能团的硅氧烷预聚物可直接与聚醚缩合,制取共聚物(17)。但缺点是生成的副产物 HCl 难以去除干净,而 Si—O—C 键在酸性条件下极易水解。因而这一合成方法的应用,尤其是当产物在含水体系中使用,受到了限制。



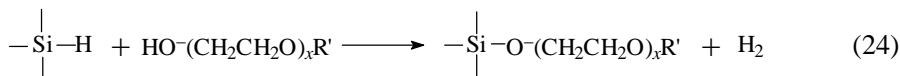
普遍采用的方法是,含 Cl—Si 官能团的硅氧烷预聚物先与醇(需加入缚酸剂,如吡啶)、仲胺或酸酐等化合物反应,将氯官能团分别转化为相应的烷氧基、二烷基氨基或酰氧基官能团^[30,31]。仍以 Cl—Si 封端的线形二甲基硅氧烷预聚物为例,它与甲醇、二甲胺和乙酸酐反应分别生成新的中间体(式 18~20)。这些反应生成的副产物盐或乙酰氯可方便地除去。



然后,新的中间体再与聚醚反应,可同样得到与(17)中结构相同的有机硅/聚醚共聚物,是生成的副产物为易挥发的极性较低的物质,使反应进行得更完全(式 21~22)。



此外,可通过前已述及的含 HMeSiO 结构单元的聚硅氧烷与聚醚反应而制备(16)。反应一般用碱作催化剂,如碱金属的氧化物、氢氧化物、烷氧基化合物及有机硅醇盐、二烷基羟胺、哌啶等^[32]。该方法的优点是,反应生成的副产物氢气易于除去。



3 结束语

本文对非离子有机硅表面活性剂,主要是有机硅/聚醚共聚物的结构和制备方法进行了讨论。值得注意的是,基于高分子化合物的特点,这类化合物的分子结构、组成及分子量具有多分散性,有关的数据只是一种统计平均值;此外,从其合成方法中也可看出,最终产物中含有

许多的副产物, 且往往难以去除, 其含量的多少与工艺条件有很大的关系, 这可能是有机硅/聚醚共聚物的表面活性参数的文献报道值经常出现不一致的原因, 也导致了在其分子结构和性能之间难以建立定量的关系。

参考文献

- [1] Jozik U, Wolf B A. *Macromolecules*, 1997, 30(16): 4713.
- [2] Hamciuc V, Pricop L, Pricop D S et al. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 2001, A38(1):79.
- [3] Zhang X D, Macosko C W. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 215(2):270.
- [4] Iwanaga T, Shiogai Y, Kunieda H. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1998, 110:225.
- [5] Snow S A. *Langmuir*, 1993,9(2): 424.
- [6] Snow S A, Fenton W N, Owen M J. *Langmuir*, 1991, 7(5): 868.
- [7] Klein K D, Schaefer D, Lersch P. *Tenside Surf. Deterg.*, 1994, 31(2):115.
- [8] Schaefer D. *Tenside Surf. Deterg.*, 1990, 27(3):154.
- [9] Colas A R L, Renauld E A D, Sawicki G C. *E P*:367381,1990.
- [10] Colas A R L, Renauld E A D, Sawicki G C. *B P*:2203152,1988.
- [11] Renauld F A D, Tonge J S. *B P*:2234511:1991.
- [12] Klein K-D, Knott W, Koerner G. *G P*:4313130,1994.
- [13] Klein K-D, Knott W, Koerner G. *G P*:4320920,1994.
- [14] Klein K-D, Knott W, Koerner G et al. *G P*:4330059,1994.
- [15] Snow S A, Fenton W N, Owen M J. *Langmuir*, 1990, 6(2):385.
- [16] Owen M J. *Surfactants in Solution*, Vol.6 (Mittal K L, Bothorel P ed.), Plenum Press, New York,1986.p.1557.
- [17] Bailey D L. *USP*:3299112:1967.
- [18] Kendrivk T C, Kingston B M, Lloyd N C et al. *J. Colloid Interface Sci.*, 1967,24(2):135.
- [19] Schmidt G. *Tenside Surf. Deterg.*, 1990,27(5):324.
- [20] Gentle T E, Snow S A. *Langmuir*,1995,11(8):2905.
- [21] Gradzielski M, Hoffmann H, Robisch P et al. *Tenside Surf. Deterg.*, 1990,27(6):366.
- [22] Wright P V, Semlyen J A. *Polymer*, 1970, 11(9):462.
- [23] Biggs T N, LeGrow G E. *USP*:5516870:1996.
- [24] Kricheldorf H R. *Silicone in Polymer Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1996.
- [25] Clarson S, Semlyen J A. *Siloxane Polymers*, PTR Prentice Hall, Englewood, Cliffs, NJ, 1993.
- [26] Whitmarsh R. *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers* (Nace V ed.), Marcel Dekker, New York, 1996.
- [27] 李光亮. *有机硅高分子化学*. 北京:科学出版社, 1998.
- [28] Haluska L A. *USP*:2868824,1956.
- [29] Ward A H. *USP*:5194452:1993.
- [30] Bailey D L, O'Conner F M. *USP*:2834748,1954.
- [31] Niederprum H, Simmler W. *B P*:1073156,1965.
- [32] 幸松民, 王一璐. *有机硅合成工艺及产品应用*. 北京:化学工业出版社, 2000.